



REC'D 16 FEB 2005

WIPO

PCT

BREVET D'INVENTION

CERTIFICAT D'UTILITÉ - CERTIFICAT D'ADDITION**COPIE OFFICIELLE**

Le Directeur général de l'Institut national de la propriété industrielle certifie que le document ci-annexé est la copie certifiée conforme d'une demande de titre de propriété industrielle déposée à l'Institut.

Fait à Paris, le

10 DEC. 2004

DOCUMENT DE PRIORITÉ

PRÉSENTÉ OU TRANSMIS
CONFORMÉMENT À LA
RÈGLE 17.1.a) OU b)

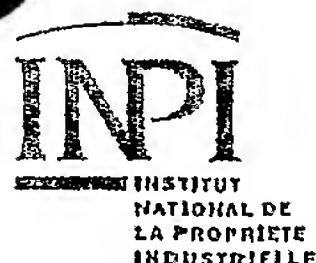
Pour le Directeur général de l'Institut
national de la propriété industrielle
Le Chef du Département des brevets

Martine PLANCHE

INSTITUT
NATIONAL DE
LA PROPRIÉTÉ
INDUSTRIELLE

SIEGE
26 bis, rue de Saint-Petersbourg
75800 PARIS cedex 08
Téléphone : 33 (0)1 53 04 53 04
Télécopie : 33 (0)1 53 04 45 23
www.inpi.fr





26 bis, rue de Saint Pétersbourg
75800 Paris Cedex 08
Téléphone : 33 (1) 53 04 53 04 Télécopie : 33 (1) 42 94 86 54

BREVET D'INVENTION CERTIFICAT D'UTILITÉ

Code de la propriété intellectuelle - Livre VI



N° 11354*03

REQUÊTE EN DÉLIVRANCE page 1/2



Cet imprimé est à remplir lisiblement à l'encre noire

DB 540 e W / 210502

REMISE DES PIÈCES DATE 31 DEC 2003 LIEU 75 INPI PARIS 34 SP N° D'ENREGISTREMENT NATIONAL ATTRIBUÉ PAR L'INPI 0315624 DATE DE DÉPÔT ATTRIBUÉE PAR L'INPI 31 DEC. 2003		NOM ET ADRESSE DU DEMANDEUR OU DU MANDATAIRE À QUI LA CORRESPONDANCE DOIT ÊTRE ADRESSÉE CABINET HIRSCH-POCHART 34, rue de Bassano 75008 PARIS FRANCE	
Vos références pour ce dossier (facultatif) 21783 ATOR 176			
Confirmation d'un dépôt par télécopie		<input type="checkbox"/> N° attribué par l'INPI à la télécopie	
2 NATURE DE LA DEMANDE		Cochez l'une des 4 cases suivantes	
Demande de brevet		<input checked="" type="checkbox"/>	
Demande de certificat d'utilité		<input type="checkbox"/>	
Demande divisionnaire		<input type="checkbox"/>	
<i>Demande de brevet initiale</i> <i>ou demande de certificat d'utilité initiale</i>		N° _____ Date _____ N° _____ Date _____	
Transformation d'une demande de brevet européen <i>Demande de brevet initiale</i>		<input type="checkbox"/> N° _____ Date _____	
3 TITRE DE L'INVENTION (200 caractères ou espaces maximum) PLAQUES DE POLYMERES FLUORE RENFORCEES, PROCEDES DE FABRICATION, REACTEURS CONTENANT CES PLAQUES RESISTANTS A LA CORROSION, LEURS PROCEDES DE FABRICATION, ET PROCEDES DE FLUORATION MIS EN OEUVRE DANS CES REACTEURS			
4 DÉCLARATION DE PRIORITÉ OU REQUÊTE DU BÉNÉFICE DE LA DATE DE DÉPÔT D'UNE DEMANDE ANTÉRIEURE FRANÇAISE		Pays ou organisation _____ N° _____ Date _____ Pays ou organisation _____ N° _____ Date _____ Pays ou organisation _____ N° _____ <input type="checkbox"/> S'il y a d'autres priorités, cochez la case et utilisez l'imprimé «Suite»	
5 DEMANDEUR (Cochez l'une des 2 cases)		<input checked="" type="checkbox"/> Personne morale <input type="checkbox"/> Personne physique	
Nom ou dénomination sociale		ATOFINA	
Prénoms			
Forme juridique			
N° SIREN		_____	
Code APE-NAF		_____	
Domicile ou siège	Rue	4/8 Cours Michelet	
	Code postal et ville	92180 PUTEAUX	
	Pays	FRANCE	
Nationalité		FRANCAISE	
N° de téléphone (facultatif)		N° de télécopie (facultatif)	
Adresse électronique (facultatif)			
<input type="checkbox"/> S'il y a plus d'un demandeur, cochez la case et utilisez l'imprimé «Suite»			

Remplir impérativement la 2^{ème} page



BREVET D'INVENTION CERTIFICAT D'UTILITÉ

REQUÊTE EN DÉLIVRANCE

page 2/2

BR2

REMISE DES PIÈCES	Réserve à l'INPI
DATE	31 DEC 2003
LIEU	75 INPI PARIS 34 SP
N° D'ENREGISTREMENT	0315624
NATIONAL ATTRIBUÉ PAR L'INPI	

DB 540 W / 210502

6 MANDATAIRE (s'il y a lieu)	
Nom	POCHART
Prénom	François
Cabinet ou Société	Cabinet HIRSCH-POCHART
N° de pouvoir permanent et/ou de lien contractuel	
Adresse	Rue
	Code postal et ville
	Pays
N° de téléphone (facultatif)	34, rue de Bassano
N° de télécopie (facultatif)	75101018 PARIS
Adresse électronique (facultatif)	FRANCE
7 INVENTEUR (S)	
Les inventeurs sont nécessairement des personnes physiques	
Les demandeurs et les inventeurs sont les mêmes personnes	<input type="checkbox"/> Oui <input checked="" type="checkbox"/> Non : Dans ce cas remplir le formulaire de Désignation d'inventeur(s)
8 RAPPORT DE RECHERCHE	
Uniquement pour une demande de brevet (y compris division et transformation)	
Établissement immédiat ou établissement différé	<input checked="" type="checkbox"/> Établissement immédiat <input type="checkbox"/> Établissement différé
Paiement échelonné de la redevance (en deux versements)	Uniquement pour les personnes physiques effectuant elles-mêmes leur propre dépôt <input type="checkbox"/> Oui <input type="checkbox"/> Non
9 RÉDUCTION DU TAUX DES REDEVANCES	
Uniquement pour les personnes physiques <input type="checkbox"/> Requête pour la première fois pour cette invention (joindre un avis de non-imposition) <input type="checkbox"/> Obtenue antérieurement à ce dépôt pour cette invention (joindre une copie de la décision d'admission à l'assistance gratuite ou indiquer sa référence): AG <input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/>	
10 SÉQUENCES DE NUCLEOTIDES ET/OU D'ACIDES AMINÉS	
<input type="checkbox"/> Cochez la case si la description contient une liste de séquences	
Le support électronique de données est joint	<input type="checkbox"/>
La déclaration de conformité de la liste de séquences sur support papier avec le support électronique de données est jointe	<input type="checkbox"/>
Si vous avez utilisé l'imprimé «Suite», indiquez le nombre de pages jointes	
11 SIGNATURE DU DEMANDEUR OU DU MANDATAIRE (Nom et qualité du signataire)	
Paris, le 30 décembre 2003 VIEILLEFOSSE Jean-Claude J-C. VIEILLEFOSSE 02-1100	
VISA DE LA PRÉFECTURE OU DE L'INPI	

PLAQUES DE POLYMERE FLUORE RENFORCEES, PROCEDES DE
FABRICATION, REACTEURS CONTENANT CES PLAQUES RESISTANTS A
LA CORROSION, LEURS PROCEDES DE FABRICATION, ET PROCEDES
DE FLUORATION MIS EN OEUVRE DANS CES REACTEURS.

5

Domaine de l'invention

La présente invention se rapporte à des plaques de polymère fluoré renforcées à l'une de ses faces par des fibres de carbone, à un réacteur chimique résistant à la corrosion acide comprenant lesdites plaques, leurs procédés de fabrication et leurs utilisations dans des procédés en milieu superacide.

10

Art antérieur et problème technique

Les réactions en milieu superacide, en particulier les réactions de fluoration en phase liquide nécessitent pour être efficaces d'utiliser un milieu réactionnel riche en HF et en SbCl_5 (ou SbCl_xF_y) et des températures élevées (80 à 120°C). L'HF anhydre sous forme de phase liquide forme avec SbCl_5 un milieu superacide très corrosif. Les métaux et alliages usuels anti-corrosion comme les aciers inoxydables, les inconels, le nickel, les hastelloy, etc. n'ont pas une résistance suffisante pour réaliser un réacteur industriel.

25

Une solution (JP 07-233102) consiste à appliquer un revêtement en polymère fluoré à l'intérieur du réacteur en acier inox. Une autre solution (US 4166536, US 3824115) consiste à utiliser un polymère fluoré contenant des particules de substances inorganiques telles que de la silice, du graphite ou du carbone.

30

Cependant, l'application de ce type de revêtement à l'intérieur du réacteur soulève de nombreux problèmes techniques comme le souligne le brevet WO 99/00344:

35

- Les dépôts de polymères obtenus par pulvérisation et fusion de poudre de polymère sont poreux, le

métal est attaqué par l'HF et le revêtement se décolle.

- Les dépôts obtenus par fusion et rotomoulage sont plus épais et étanches, mais cette technique se limite aux réacteurs de petites dimensions (<1000 gallons) et, de plus, ces revêtements même épais sont encore légèrement perméables et des acides finissent par pénétrer entre la couche de polymère et la paroi en métal du réacteur et des surpressions se créent et provoquent des gonflements et des déformations importantes du revêtement en polymère fluoré.

Le brevet WO 99/00344 propose d'évacuer ces surpressions par le percement de petits trous dans la paroi du réacteur (1/8 à 1/2 pouce de diamètre).

L'utilisation d'un revêtement en polymère fluoré dans un réacteur industriel n'est en outre possible à ce jour qu'à faible température (20 à 40°C) car le coefficient de dilatation des polymères fluorés est très supérieur à celui de l'acier. Aux températures nécessaires à la fluoration en phase liquide des chloroalcanes (80 à 120°C), la dilatation de l'enveloppe (liner) est très importante et provoque des désordres structurels (plis, tension, déformation, déchirures, arrachements) aggravés par la faible résistance mécanique du polymère à chaud.

Par ailleurs, les problèmes de dilatation différentielle entre le polymère et le métal dans les réacteurs qui entraînent des décollements et arrachements du revêtement sont connus. Des solutions qui utilisent des revêtements multicouches de polymères fluorés, et de résine (US 3779854) et de fibres de verre existent mais sont totalement inadaptées à la mise en œuvre de réactions en milieu super acide tel que l'HF.

Jusqu'à maintenant donc, aucune solution satisfaisante n'a été trouvée pour réaliser des réacteurs résistants sur le plan chimique et mécanique à des milieux corrosifs superacides.

5

Résumé de l'invention.

L'invention a pour but de proposer des plaques de polymères fluorés renforcées à l'une de ses faces de fibres de carbone et un nouveau type de réacteur
10 comprenant ces plaques résistant à la fois sur le plan mécanique et chimique aux milieux corrosifs acides.

Ces plaques peuvent constituer un revêtement interne flottant dans le réacteur, ou bien faire partie intégrante de la paroi du réacteur.

15

L'invention se rapporte donc à :

1. Plaque de polymère fluoré renforcée comprenant à l'une de ses faces une couche de polymère fluoré, et à l'autre face une nappe de fibres de carbone, au
20 moins une partie de la nappe de fibres de carbone étant imprégnée de polymère fluoré.
2. Plaque selon le point 1 dans lequel l'épaisseur imprégnée de polymère représente au moins 10% de l'épaisseur de la nappe de fibres de carbone, de
25 préférence 10% à 90%, avantageusement de 30 à 70%.
3. Plaque selon le point 1 ou 2, dans lequel le polymère fluoré est choisi dans le groupe consistant en le polychloro-trifluoroéthylène (PCTFE), le polyfluorure de vinylidène (PVDF), les copolymères du tétrafluoroéthylène et du perfluoropropène (FEP), les copolymères du tétrafluoroéthylène et du perfluoropropylvinyl-ether (PFA), les copolymères du
30 tétrafluoroéthylène et de l'éthylène (ETFE), les polymères du trifluorochloroéthylène et de l'éthylène (E-CTFE) et leurs mélanges.
35

4. Plaque selon l'un des points 1 à 3 dans lesquels le polymère fluoré est le copolymère de tétrafluoroéthylène et de hexafluoropropylène (FEP).
- 5 5. Plaque selon l'un des points 1 à 4 dont l'épaisseur totale est comprise entre 1 et 20 mm de préférence 2 à 5 mm.
- 10 6. Plaque selon l'un des points 1 à 5 dans laquelle la nappe de fibres de carbone est sous la forme de nappe tissée ou non tissée, de préférence sous forme de nappe de fibres de carbone croisées.
- 15 7. Plaque selon l'un des points 1 à 6 dans laquelle la nappe de fibres de carbone a une épaisseur comprise entre 0,1 et 10 mm de préférence 0,5 à 3 mm.
- 20 8. Plaque selon l'un des points 1 à 7 comprenant:
- une couche de polymère fluoré à l'une des faces de la plaque,
- une couche de fibres de carbone libre de polymère fluoré à l'autre face de la plaque, et
- une couche centrale constituée de fibres de carbone imprégnées de polymère fluoré.
- 25 9. Utilisation de plaque selon l'un des points 1 à 8 pour la confection de revêtements flottants pour des réacteurs, réservoirs, éléments de tuyauteries destinés à être en contact avec des milieux corrosifs acides et/ou super acides.
- 30 10. Revêtement flottant comprenant une pluralité de plaques selon l'un des points 1 à 8 les dites plaques étant soudées entre elles bord à bord.
- 35 11. Réacteur comprenant:
- une paroi interne métallique, et

- un revêtement flottant selon le point 10, situé sur tout ou partie de la paroi interne du réacteur, la face du revêtement comprenant les fibres de carbone libres de polymère fluoré étant positionnée contre la paroi interne métallique du réacteur.
12. Réacteur selon le point 11 comprenant en outre:
- une pluralité d'orifices dans la paroi interne, reliés à un réseau de canalisation ;
 - un dispositif de régulation de pression connecté au réseau de canalisation maintenant la pression dans l'espace entre la couche de polymère fluoré et la paroi interne inférieure à la pression régnant à l'intérieur du réacteur.
13. Réacteur comprenant une paroi interne comprenant une ou plusieurs plaques selon l'un des points 1 à 8 renforcée par une couche en matériau composite et fibres de carbone.
14. Réacteur selon le point 13 comprenant autour de la paroi interne une enveloppe supplémentaire externe métallique non jointive.
15. Procédé de fabrication des plaques selon l'un des points 1 à 8 comprenant:
- la mise en contact de la nappe de fibres de carbone avec le polymère fluoré;
 - la fusion d'une face de la plaque polymère fluoré; et
 - le pressage sous pression jusqu'à refroidissement du polymère.
16. Procédé de fabrication selon le point 15, dans lequel:
- la mise en contact et la fusion d'une face de la plaque polymère fluoré sont obtenues par

extrusion dudit polymère fluoré sur la nappe de fibres.

17. Procédé de fabrication d'un revêtement flottant selon le point 10 comprenant:

- la fourniture d'au moins une plaque selon l'un des points 1 à 8;
- la découpe et la mise en forme de cette plaque à l'intérieur d'un réacteur métallique, la face revêtue de tissu de fibres de carbone étant au contact de la paroi métallique du réacteur;
- éventuellement, la soudure bord à bord des découpes de ladite au moins une plaque.

18. Procédé de fabrication d'un réacteur selon le point 13 comprenant:

- la fourniture d'au moins une plaque selon l'un des points 1 à 8;
- la découpe et la mise en forme de cette plaque sur une forme, la face en polymère fluoré étant au contact de la forme;
- éventuellement, la soudure bord à bord des découpes de ladite au moins une plaque;
- l'application d'au moins une couche de matériau composite et une nappe de fibres de carbone sur ladite face libre, puis polymérisation du matériau composite.

19. Procédé de fluoration en phase liquide dans lequel ladite réaction est mise en œuvre dans un réacteur selon l'un des points 11 à 14.

20. Procédé de fluoration selon le point 20 dans lequel la température est comprise entre 60 et 150°C.

Exposé détaillé de l'invention.

L'épaisseur de la plaque finale de polymère fluoré renforcée peut être de 1 à 20 mm et de préférence 2 à 5mm.

5 Les polymères fluorés (PF) utilisés dans l'invention sont des polymères thermoplastiques résistants aux milieux acides notamment choisis dans le groupe consistant en le polychloro-trifluoroéthylène (PCTFE), le polyfluorure de vinylidène (PVDF), les copolymères du tétrafluoroéthylène
10 et du perfluoropropène (FEP), les copolymères du tétrafluoroéthylène et du perfluoro-propylvinyl-ether (PFA), les copolymères du tétrafluoroéthylène et de l'éthylène (ETFE), les polymères du trifluorochloroéthylène et de l'éthylène (E-CTFE) et leurs
15 mélanges.

De préférence, le polymère fluoré utilisé est le copolymère de tétrafluoroéthylène et de hexafluoropropylène (FEP) pour ses propriétés de non
diffusion de l'antimoine (Sb) dans le polymère. Le FEP
20 utilisé présente de 10 à 15% et de préférence 12 % en poids de hexafluoropropylène.

La couche de PF assure la résistance chimique de la plaque une fois formée et permet de protéger le métal du
25 réacteur de la corrosion grâce à son étanchéité par son action barrière.

Les fibres de carbone sont utilisées sous forme de nappes de fibres (ou tissu), en particulier tissées ou non tissées identiques à celles utilisées habituellement
30 dans l'industrie des matériaux composites en fibres de carbone (automobile, ski, bateau).

Les fibres de carbone sont utilisées sous forme de tissage ou d'enroulement selon les techniques classiques de fabrication des composites en fibres de carbone.
35 De préférence, on utilise des nappes de fibres de carbone croisées.

L'épaisseur de la nappe de fibres de carbone peut être comprise entre 0,1 et 10mm, de préférence 0,5 et 3 mm.

L'épaisseur choisie dépend du type d'application ultérieure de la plaque renforcée.

La nappe de fibres de carbone augmente la résistance mécanique de la couche de PF et en particulier sa

5 résistance au fluage à chaud.

Elle permet l'accrochage ultérieur de matériau composite sur la couche de fibres de carbone libre de PF en particulier dans le cas d'un réacteur en composite comme décrit plus loin.

10

Le procédé de fabrication des plaques renforcées peut comprendre la mise en contact des fibres de carbone avec le polymère fluoré; la fusion d'une face de la plaque de polymère fluoré, l'application des fibres de carbone sur
15 la face de polymère fondu; le pressage sous pression jusqu'à refroidissement du polymère.

20

La nappe de fibres de carbone est liée à une face de la plaque de PF par fusion du PF en contact avec la nappe et pénétration du PF fondu à travers au moins une partie de l'épaisseur de la nappe.

Selon un mode préféré de réalisation la plaque de polymère fluoré renforcée comprend:

25

- une couche de polymère fluoré à une face de la plaque;
- une couche de fibres de carbone libre de polymère fluoré à l'autre face de la plaque;
- une couche centrale constituée de fibres de
30 carbone imprégnées de polymère fluoré.

35

La mise en œuvre peut se faire par chauffage d'une face de la plaque de PF jusqu'à fusion d'une couche superficielle de PF, puis application de la nappe et pressage sous forte pression jusqu'à refroidissement du PF.

On peut aussi avantageusement employer les techniques de coextrusion du PF et de la nappe pendant la fabrication de la plaque de PF.

5 L'imprégnation de la nappe de fibres de carbone par le PF fondu peut être effectuée au moins partiellement.

L'épaisseur d'imprégnation (taux d'imprégnation) est d'au moins 10%, de préférence 10 à 90 % de l'épaisseur de la nappe ou tissu de fibres de carbone et avantageusement de
10 30 à 70 %.

Du fait de l'imprégnation partielle, la partie de la nappe de fibres de carbone non imprégnée peut, grâce à sa porosité, servir d'espace libre (pour les gaz) entre la paroi métallique intérieure du réacteur et la couche
15 étanche de PF, en particulier dans le cas d'un réacteur revêtu d'un liner comme décrit plus loin.

Ainsi le taux d'imprégnation tel que définit plus haut est suffisant pour assurer la solidité de l'accrochage de la nappe sur le PF, pour assurer le renforcement
20 mécanique de la plaque de PF dont les caractéristiques mécaniques à chaud sont trop faibles et enfin pour assurer la stabilité dimensionnelle de la plaque de PF lors de la dilatation du polymère sous l'action de la température.

25

Une fois formées, les plaques renforcées peuvent servir à la fabrication d'un revêtement flottant (dit liner) de réacteur.

Ce liner est réalisé avec une ou plusieurs plaques de PF renforcées de fibres de carbone à une face. Lorsque le
30 liner est réalisé avec plusieurs plaques celles ci sont soudées bord à bord.

En utilisant le FEP on obtient un revêtement particulièrement étanche faisant obstacle en particulier
35 à la diffusion de l'antimoine. Le FEP a aussi l'avantage d'être facile à souder à basse température.

Dans le liner selon l'invention, la nappe de fibres de carbone est très solidement liée à la plaque de PF (extrusion du PF à travers une face de la nappe de fibres de carbone). Cette armature en fibres de carbone assure la stabilité dimensionnelle de la plaque de PF constituant le liner, la dilatation du PF s'effectue seulement sur l'épaisseur de la plaque. On évite ainsi le fluage et la formation de plis lors du chauffage du milieu réactionnel dans le réacteur.

10

Le liner (ou revêtement flottant) est appliqué à l'intérieur du réacteur ou sur seulement la partie du réacteur en contact avec le milieu corrosif (phase liquide), avantageusement le liner n'est appliqué que sur la cuve du réacteur.

15

La couche poreuse en tissu de fibres de carbone sur la face externe de la plaque de PF crée un espace perméable aux gaz. Cette couche poreuse améliore la répartition de la pression entre la paroi métallique du réacteur et le liner et évite ainsi la formation de poches de gaz résultant de la diffusion de réactifs à travers la couche barrière de polymère fluoré.

20

Cet espace permet de collecter l'HF gazeux qui peut diffuser très légèrement à travers le PF sous l'action des hautes pressions de la réaction de fluoration (10 à 15 bars).

25

Cet espace créé par la couche poreuse permet également au gaz de circuler jusqu'aux orifices percés dans la paroi métallique du réacteur, lorsque de tels orifices sont présents.

30

Ces orifices sont reliés à un réseau de canalisations permettant éventuellement de contrôler la pression régnant dans cet espace et de la maintenir toujours inférieure à celle qui règne dans le réacteur. Le liner est ainsi toujours plaqué fortement contre la paroi du

35

réacteur sous l'effet de la pression sans utilisation de colles qui ne résistent pas à la diffusion de l'HF ; il est de plus ainsi facilement démontable.

- 5 Pour ce faire, le réacteur peut comporter un dispositif permettant de maintenir une pression inférieure à la pression du réacteur dans l'espace compris entre la paroi intérieure en métal du réacteur et la paroi externe armée de fibres de carbone du PF du liner.

10

Les canalisations aboutissent à un réservoir dont la pression est maintenue à une valeur toujours inférieure à celle du réacteur au moyen d'une pompe à vide (réacteur à pression atmosphérique) ou bien d'injection de gaz
15 inerte. Cette différence de pression peut être de 0,1 à 15 bar et de préférence 0,5 à 2 bar.

20

Le diamètre des orifices peut être de 1 à 20 mm et une grille peut être placée du côté de l'orifice en contact avec le liner. Le diamètre de cette grille est
avantageusement supérieur à celui de l'orifice.

25

Le nombre d'orifices percés dans la paroi du réacteur dépend du diamètre de ces orifices et de l'épaisseur de la nappe de fibres de carbone non imprégnée par le PF. Il
peut être de 1 à 20 par m² de paroi et de préférence de 2 à 5 par m².

30

La présence de cette couche poreuse permet aussi de réduire le nombre de trous nécessaires à l'évacuation des gaz sans diminuer l'efficacité de l'accrochage du liner sur la paroi métallique du réacteur sous l'action de la
pression interne du réacteur.

35

Les réacteurs revêtus d'un liner tel que décrit ci-dessus sont capables de supporter des conditions de réactions en milieu super acide, en particulier les réactions de fluoration en phase liquide, telles que des températures allant de 0 à 150°C et de préférence 60 à 120°C et une pression de 1 à 15 bar absolus.

Selon un autre aspect, l'invention se rapporte à un réacteur (dit réacteur composite) dont la paroi comprend une couche interne de polymère fluoré, une couche
5 centrale constituée de fibres de carbone imprégnées de polymère fluoré et une couche de fibres de carbone libre de polymère fluoré et imprégnée de matériau composite (dite couche composite en fibres de carbone)

- 10 Le matériau composite utilisé est de préférence une résine choisie parmi les résines compatibles avec les milieux (super) acides et en particulier l'HF. On peut utiliser en particulier le polysulfure de phénylène (PPS) et le polyétheréthercétone (PEEK).
- 15 Les fibres de carbone sont sous forme de nappes ou de tissus ou de fils.

Cette couche composite en fibres de carbone assure en particulier la résistance mécanique du réacteur, du
20 réservoir ou des éléments de tuyauterie. Son épaisseur est calculée en fonction des contraintes et en particulier de la pression d'utilisation du réacteur. Son épaisseur peut aller de quelques millimètres à plusieurs centimètres.

- 25 Dans ce mode de réalisation les liaisons des couches actuelles sont les suivantes:

- la couche de composite est liée à la nappe de fibres de carbone (couche centrale) par la résine au niveau de la face libre de PF de la
30 nappe;
- la couche centrale de la nappe de fibres de carbone est liée à la couche de PF par fusion du PF en contact avec cette nappe et pénétration du PF fondu à travers une partie de
35 la nappe de fibres de carbone.

L'enrobage de la nappe de fibres de carbone par le PF est partiel seulement de façon que la surface de la nappe de

fibres carbone en contact avec la couche de composite ne soit pas recouverte de PF et que l'accrochage du composite sur la nappe puisse s'effectuer par la résine.

5 Ces réacteurs composites peuvent être fabriqués selon le procédé dans lequel:

- dans une première étape, on réalise des plaques de PF renforcée par une nappe de fibres de carbone avec une face de la nappe libre de PF;
- 10 - la couche centrale de la nappe de fibres de carbone est liée à la couche de PF par fusion du PF en contact avec cette nappe et pénétration du PF fondu à travers une partie de la nappe de fibres de carbone. L'épaisseur de
15 cette plaque de PF est de préférence de 2 à 5 mm et celle de la nappe de fibres de carbone de 0,5 à 3 mm ;
- Comme précédemment la nappe de fibres de carbone est fixée sur le PF au moment de
20 l'extrusion de la plaque et la nappe est enrobée par le PF fondu sur une partie de son épaisseur ;
- dans une seconde étape une ou plusieurs de ces
25 plaques sont alors découpées et appliquées sur une forme ayant les dimensions intérieures du réacteur, la face en PF contre la forme, puis éventuellement soudées entre elles bord à bord par un jet de gaz chaud;
- dans une troisième étape, la couche en
30 composite est alors mise en place par applications successives de matériau composite et de fibres de carbone autour de la forme revêtue de plaques de PF renforcée ;
- puis après séchage et polymérisation, la forme
35 intérieure est démontée pour dégager la paroi interne du réacteur composite.

Le réacteur en composite selon l'invention permet de limiter voire supprimer les problèmes de dilatation différentielle entre le polymère et le métal, évitant ainsi des décollements et arrachements du revêtement.

5

Selon un mode de réalisation particulier, lorsque les réacteurs, les réservoirs ou les éléments de tuyauterie sont utilisés sous des pressions élevées, une enveloppe métallique supplémentaire par exemple en acier peut être

10

ajoutée autour du réacteur en composite. Cette enveloppe n'est pas jointive, un espace de quelques centimètres est prévu pour permettre la dilatation du réacteur en composite. L'enveloppe en acier est dimensionnée pour résister à la pression du réacteur en

15

cas de fuite ou de rupture du réacteur en composite. Un dispositif de détection de fuite peut être ajouté pour détecter la présence de produits chimiques dans l'espace libre entre le réacteur en composite et l'enceinte métallique.

20

Lorsque l'on utilise le FEP comme polymère fluoré dans la fabrication des plaques renforcées, ses principaux défauts, c'est à dire un ramollissement et une dilatation trop importants à chaud, sont surmontés.

25

Ainsi l'emploi du FEP permet de réaliser un revêtement de réacteur (ou de réservoir ou bien d'élément de tuyauterie) efficace particulièrement pour la mise en œuvre des réactions de fluoration des chloroalcane en phase liquide, sous pression et à chaud.

30

Les réacteurs ainsi fabriqués avec les plaques renforcées selon l'invention sont capables de supporter des conditions de réactions en milieu super acide, en particulier les réactions de fluoration en phase liquide, telles que des températures allant de 0 à 150°C et de

35

préférence 60 à 120°C et une pression de 1 à 15 bar absolus.

Les plaques selon l'invention sont utilisables pour fabriquer des revêtements flottants (liner) de réacteurs métalliques ou bien pour fabriquer des réacteurs, des réservoirs ou des éléments de tuyauterie en matériau
5 composites utilisés pour la mise en réaction, le stockage ou le transport de produits acides corrosifs, en particulier les mélanges d'acide fluorhydrique et d'halogénure d'antimoine.

Les conditions d'utilisation des réacteurs, réservoirs ou
10 éléments de tuyauterie comprennent des températures de 0 à 150°C et des pressions de 0 à 15 bar.

Exemples

Les exemples suivants illustrent la présente invention
15 sans la limiter.

Exemple 1

Préparation des plaques de polymère fluoré renforcées.

On réalise des plaques de FEP revêtues sur une face de
20 tissu de fibres de carbone. (nappe de fibres de carbone tissées)

L'épaisseur de la plaque de FEP est de 3 mm et celle du tissu de carbone de 1 mm.

Le tissu de carbone est fixé sur la plaque de FEP au
25 moment de l'extrusion du FEP et le tissu est enrobé par le FEP fondu sur environ la moitié de son épaisseur.

L'épaisseur totale de la plaque est de 3.3 mm.

Exemple 2

Préparation d'un revêtement flottant (liner).

Les plaques préparées à l'exemple 1 de taille d'environ 3m² sont découpées et appliquées à l'intérieur de la cuve du réacteur, la face revêtue de tissu de fibres de carbone contre la paroi métallique. Les plaques découpées
35 sont soudées entre elles bord à bord par un jet de gaz chaud pour former un revêtement continu étanche sur toute la surface intérieure de la cuve du réacteur y compris

sur la partie de la cuve en contact avec le joint du couvercle du réacteur.

La découpe des plaques est effectuée de telle sorte que les soudures des plaques soient préférentiellement situées sur des surfaces à grand rayon de courbure.

Exemple 3

Préparation du réacteur composite.

Les plaques préparées à l'exemple 1 de taille d'environ 10 3m², sont découpées et appliquées sur une forme ayant les dimensions intérieures du réacteur, la face en FEP contre la forme, puis soudées entre elles bord à bord par un jet de gaz chaud.

La couche en composite est alors mise en place par des 15 applications successives de résine et de tissu de fibres de carbone autour de la forme.

Après séchage et polymérisation, la forme intérieure est démontée.

20 Exemple 4

Essais de résistance en milieu super acide d'une plaque préparée selon l'exemple 1.

Un échantillon de plaque de FEP revêtu de tissu de fibres de carbone de dimension 2cm x 2cm x 3,3mm est placé 25 pendant 400 h dans un réacteur utilisé pour des réactions de fluoration en phase liquide selon les conditions suivantes:

Température : 80 à 110°C

Pression : 10 à 13 bar

30 Milieu de fluoration : mélange d'HF anhydre et de SbCl₅
Réactifs soumis à la fluoration : trichloréthylène, dichlorométhane et trichloroéthane.

A l'issue de ces essais on ne constate aucune altération de l'échantillon, ni décollement de la couche de fibres 35 de carbone, ni aucune perte de poids.

REVENDICATIONS.

- 5 1. Plaque de polymère fluoré renforcée comprenant à l'une de ses faces une couche de polymère fluoré, et à l'autre face une nappe de fibres de carbone, au moins une partie de la nappe de fibres de carbone étant imprégnée de polymère fluoré.
- 10 2. Plaque selon la revendication 1 dans laquelle l'épaisseur imprégnée de polymère représente au moins 10% de l'épaisseur de la nappe de fibres de carbone, de préférence 10% à 90%, avantageusement de 30 à 70%.
- 15 3. Plaque selon la revendication 1 ou 2, dans laquelle le polymère fluoré est choisi dans le groupe consistant en le polychloro-trifluoroéthylène (PCTFE), le polyfluorure de vinylidène (PVDF), les copolymères du tétrafluoroéthylène et du perfluoropropène (FEP), les
20 copolymères du tétrafluoroéthylène et du perfluoropropylvinyl-ether (PFA), les copolymères du tétrafluoroéthylène et de l'éthylène (ETFE), les polymères du trifluorochloroéthylène et de l'éthylène (E-CTFE) et leurs mélanges.
- 25 4. Plaque selon l'une des revendications 1 à 3 dans laquelle le polymère fluoré est le copolymère de tétrafluoroéthylène et de hexafluoropropylène (FEP).
- 30 5. Plaque selon l'une des revendications 1 à 4 dont l'épaisseur totale est comprise entre 1 et 20 mm de préférence 2 à 5 mm.
- 35 6. Plaque selon l'une des revendications 1 à 5 dans laquelle la nappe de fibres de carbone est sous la forme de nappe tissée ou non tissée, de préférence sous forme de nappe de fibres de carbone croisées.

7. Plaque selon l'une des revendications 1 à 6 dans laquelle la nappe de fibres de carbone a une épaisseur comprise entre 0,1 et 10 mm de préférence 0,5 à 3 mm.
- 5 8. Plaque selon l'une des revendications 1 à 7 comprenant:
- une couche de polymère fluoré à l'une des faces de la plaque,
 - une couche de fibres de carbone libre de polymère
 - 10 fluoré à l'autre face de la plaque, et
 - une couche centrale constituée de fibres de carbone imprégnées de polymère fluoré.
- 15 9. Utilisation de plaque selon l'une des revendications 1 à 8 pour la confection de revêtements flottants pour des réacteurs, réservoirs, éléments de tuyauteries destinés à être en contact avec des milieux corrosifs acides et/ou super acides.
- 20 10. Revêtement flottant comprenant une pluralité de plaques selon l'une des revendications 1 à 8, les dites plaques étant soudées entre elles bord à bord.
- 25 11. Réacteur comprenant:
- une paroi interne métallique, et
 - un revêtement flottant selon la revendication 10, situé sur tout ou partie de la paroi interne du réacteur, la face du revêtement comprenant les
 - 30 fibres de carbone libres de polymère fluoré étant positionnée contre la paroi interne métallique du réacteur.
12. Réacteur selon la revendication 11 comprenant en outre:
- 35 - une pluralité d'orifices dans la paroi interne, reliés à un réseau de canalisation ;
 - un dispositif de régulation de pression connecté au réseau de canalisation maintenant la pression

dans l'espace entre la couche de polymère fluoré et la paroi interne inférieure à la pression régnant à l'intérieur du réacteur.

- 5 13. Réacteur comprenant une paroi interne, comprenant une ou plusieurs plaques selon l'une des revendications 1 à 8, renforcée par une couche en matériau composite résine et fibres de carbone
- 10 14. Réacteur selon la revendication 13 comprenant autour de la paroi interne une enveloppe supplémentaire externe métallique non jointive.
- 15 15. Procédé de fabrication des plaques selon l'une des revendications 1 à 8 comprenant:
- la mise en contact de la nappe de fibres de carbone avec le polymère fluoré;
 - la fusion d'une face de la plaque polymère fluoré; et
 - 20 - le pressage sous pression jusqu'à refroidissement du polymère.
16. Procédé de fabrication selon la revendication 15, dans lequel:
- 25 - la mise en contact et la fusion d'une face de la plaque polymère fluoré sont obtenues par extrusion dudit polymère fluoré sur la nappe de fibres.
- 30 17. Procédé de fabrication d'un réacteur selon l'une des revendications 10 à 12 muni d'un revêtement flottant selon la revendication 10 comprenant:
- la fourniture d'au moins une plaque selon l'une des revendications 1 à 8;
 - 35 - la découpe et la mise en forme de cette plaque à l'intérieur d'un réacteur métallique, la face revêtue de tissu de fibres de carbone étant au contact de la paroi métallique du réacteur;

- éventuellement, la soudure bord à bord des découpes de ladite au moins une plaque.

5 18. Procédé de fabrication d'un réacteur selon la revendication 13 comprenant:

- la fourniture d'au moins une plaque selon l'une des revendications 1 à 8;
 - la découpe et la mise en forme de cette plaque sur une forme, la face en polymère fluoré étant au contact de la forme;
 - éventuellement, la soudure bord à bord des découpes de ladite au moins une plaque;
 - l'application d'au moins une couche de matériau composite et de fibres de carbone sur ladite face libre, puis polymérisation du matériau composite.
- 10
15

19. Procédé de fluoration en phase liquide dans lequel ladite réaction est mise en œuvre dans un réacteur selon l'une des revendications 11 à 14.

20

20. Procédé de fluoration selon la revendication 20 dans lequel la température est comprise entre 60 et 150°C.

**BREVET D'INVENTION****CERTIFICAT D'UTILITÉ**

Code de la propriété intellectuelle - Livre VI



N° 11235*03

DÉPARTEMENT DES BREVETS

26 bis, rue de Saint Pétersbourg

75800 Paris Cedex 08

Téléphone : 33 (1) 53 04 53 04 Télécopie : 33 (1) 42 94 86 54

DÉSIGNATION D'INVENTEUR(S) Page N° .1. / .2.

(À fournir dans le cas où les demandeurs et les inventeurs ne sont pas les mêmes personnes)



Cet imprimé est à remplir lisiblement à l'encre noire

DB 113 @ W / 270601

Vos références pour ce dossier (facultatif)	21783 ATOR 176
N° D'ENREGISTREMENT NATIONAL	

TITRE DE L'INVENTION (200 caractères ou espaces maximum)

PLAQUES DE POLYMERES FLUORE RENFORCEES, PROCEDES DE FABRICATION, REACTEURS CONTENANT CES PLAQUES RESISTANTS A LA CORROSION, LEURS PROCEDES DE FABRICATION, ET PROCEDES DE FLUORATION MIS EN OEUVRE DANS CES REACTEURS

LE(S) DEMANDEUR(S) :

ATOFINA
4/8 Cours Michelet
92800 PUTEAUX
FRANCE

DESIGNE(NT) EN TANT QU'INVENTEUR(S) :

1	Nom	DEVIC
	Prénoms	Michel
	Adresse	Rue
		22 rue Georges Clémenceau
		Code postal et ville
		161911101 SAINTE-FOY-LES-LYON - FRANCE
	Société d'appartenance (facultatif)	
2	Nom	BONNET
	Prénoms	Philippe
	Adresse	Rue
		12 rue Capitaine Robert Cluzan
		Code postal et ville
		161910107 LYON - FRANCE
	Société d'appartenance (facultatif)	
3	Nom	LACROIX
	Prénoms	Eric
	Adresse	Rue
		1107 Route d'Anse
		Code postal et ville
		161914810 AMBERIEUX D'AZERGUES - FRANCE
	Société d'appartenance (facultatif)	

S'il y a plus de trois inventeurs, utilisez plusieurs formulaires. Indiquez en haut à droite le N° de la page suivi du nombre de pages.

DATE ET SIGNATURE(S)**DU (DES) DEMANDEUR(S)****OU DU MANDATAIRE**

(Nom et qualité du signataire)

J-C. VIEILLEFOSSE
02-1100

Paris, le 30 décembre 2003

VIEILLEFOSSE Jean-Claude



BREVET D'INVENTION

CERTIFICAT D'UTILITÉ

Code de la propriété intellectuelle - Livre VI



N° 11235*03

DÉPARTEMENT DES BREVETS

26 bis, rue de Saint Pétersbourg
75800 Paris Cedex 08

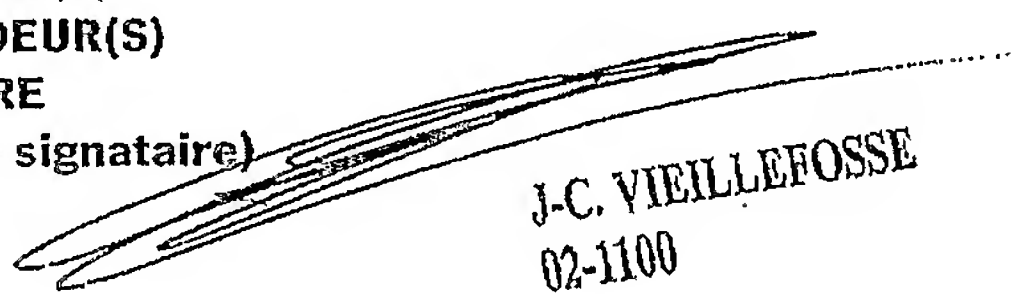
Téléphone : 33 (1) 53 04 53 04 Télécopie : 33 (1) 42 94 86 54

DÉSIGNATION D'INVENTEUR(S) Page N° 2../2..

(À fournir dans le cas où les demandeurs et
les inventeurs ne sont pas les mêmes personnes)

Cet imprimé est à remplir lisiblement à l'encre noire

DB 113 @ W / 270601

Vos références pour ce dossier (facultatif)		21783 ATOR 176
N° D'ENREGISTREMENT NATIONAL		
TITRE DE L'INVENTION (200 caractères ou espaces maximum) PLAQUES DE POLYMERE FLUORE RENFORCEES, PROCEDES DE FABRICATION, REACTEURS CONTENANT CES PLAQUES RESISTANTS A LA CORROSION, LEURS PROCEDES DE FABRICATION, ET PROCEDES DE FLUORATION MIS EN OEUVRE DANS CES REACTEURS		
LE(S) DEMANDEUR(S) : ATOFINA 4/8 Cours Michelet 92800 PUTEAUX FRANCE		
DESIGNE(NT) EN TANT QU'INVENTEUR(S) :		
1 Nom		PERDRIEUX
Prénoms		Sylvain
Adresse	Rue	707 rue de la Maçonnière
	Code postal et ville	6 9 3 9 0 CHARLY - FRANCE
Société d'appartenance (facultatif)		
2 Nom		
Prénoms		
Adresse	Rue	
	Code postal et ville	
Société d'appartenance (facultatif)		
3 Nom		
Prénoms		
Adresse	Rue	
	Code postal et ville	
Société d'appartenance (facultatif)		
S'il y a plus de trois inventeurs, utilisez plusieurs formulaires. Indiquez en haut à droite le N° de la page suivi du nombre de pages.		
DATE ET SIGNATURE(S) DU (DES) DEMANDEUR(S) OU DU MANDATAIRE (Nom et qualité du signataire)		
 J.-C. VIEILLEFOSSE 02-1100		
Paris, le 30 décembre 2003 VIEILLEFOSSE Jean-Claude		



1
2
3
4
5
6
7
8
9
10
11
12
13
14
15
16
17
18
19
20
21
22
23
24
25
26
27
28
29
30
31
32
33
34
35
36
37
38
39
40
41
42
43
44
45
46
47
48
49
50
51
52
53
54
55
56
57
58
59
60
61
62
63
64
65
66
67
68
69
70
71
72
73
74
75
76
77
78
79
80
81
82
83
84
85
86
87
88
89
90
91
92
93
94
95
96
97
98
99
100

PCT/FR2004/003169

